

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 199 335 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.04.2002 Patentblatt 2002/17

(51) Int Cl.⁷: **C09C 1/30, C09C 3/12,
C09D 7/12, C09D 175/04,
C08K 9/06**

(21) Anmeldenummer: **00122954.1**

(22) Anmeldetag: **21.10.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Degussa AG
40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Meyer, Jürgen, Dr.
63811 Stockstadt (DE)**
• **Ettlinger, Manfred, Dr.
63791 Karlstein (DE)**
• **Frahn, Stephanie, Dr.
63808 Haibach (DE)**
• **Kerner, Dieter, Dr.
63450 Hanau (DE)**

(54) **Funktionalisierte Kieselsäuren**

(57) Funktionalisierte Kieselsäuren mit 3-Methacryloxypropylsilyl- und/oder Glycidyoxypropylsilyl-Gruppen an der Oberfläche werden hergestellt, indem man die Kieselsäuren mit dem Silan vermischt und tempert.

Die Kieselsäuren werden zum Beispiel in lösemit-
telhaltigen Lacken eingesetzt.

EP 1 199 335 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft funktionalisierte Kieselsäuren, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

[0002] Es ist bekannt, flammenhydrolytisch gewonnenes Siliziumdioxid mit einer Oberfläche von 40 bis 200 m²/g mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan umzusetzen. Das erhaltene Siliziumdioxid wird anschliessend mit einer weiteren Hülle aus (Meth)acrylatpolymeren beschichtet und anschliessend in Dentalmassen eingesetzt (EP 0 142 784 A1).

[0003] Gegenstand der Erfindung sind funktionalisierte Kieselsäuren, gekennzeichnet durch auf der Oberfläche fixierte funktionelle Gruppen, wobei die Gruppen 3-Methacryloxypropylsilyl und/oder Glycidylxypropylsilyl sind.

[0004] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen funktionalisierten Kieselsäuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschliessend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert.

[0005] Als Kieselsäure kann bevorzugt eine pyrogen auf dem Wege der Flammenhydrolyse von SiCl₄ hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden. Derartige pyrogene Kieselsäuren sind bekannt aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982).

[0006] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann eine pyrogene Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m²/g eingesetzt werden (Aerosil 200).

[0007] Als Oberflächenmodifizierungsreagens kann man monomere Substanzen wie 3-Methacryloxypropyltrialkoxysilan und/oder Glycidylxypropyltrialkoxysilan einsetzen, wobei Alkoxy gleich Methoxy-, Ethoxy- und/oder Propoxy sein kann.

[0008] Die Menge an Silan kann in Bezug auf die Kieselsäure so dosiert werden, dass kein oder nur ein kleiner Überschuss entsteht. Gegebenenfalls kann der Überschuss an Silan bei der Temperung wieder entfernt werden.

[0009] Die erfindungsgemässe Kieselsäure kann in lösemittelhaltigen Lacken, zum Beispiel 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken, eingesetzt werden.

[0010] Die erfindungsgemässen funktionalisierten Kieselsäuren weisen den folgenden Vorteil auf:

Bei der Verwendung in lösemittelhaltigen Lacken, wie zum Beispiel 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken, wird die Kratzfestigkeit der Lackoberfläche erhöht.

[0011] Erfindungsgemäss können als Kieselsäure zur Silanisierung die pyrogen hergestellten Kieselsäuren gemäss Tabelle 1 eingesetzt werden.

Tabelle 1

| Physikalisch Chemische Daten von AEROSIL | | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------|-------------|--------------------|--------------|--------------|-------------|
| Prüfmethode | | AEROSIL 90 | AEROSIL 130 | AEROSIL 150 | AEROSIL 200 | AEROSIL 300 | AEROSIL 380 |
| Verhalten gegenüber Wasser | | | | | | | |
| Aussehen | | | | | | | |
| Oberfläche nach BET ¹⁾ | m ² /g | 90±15 | 130±25 | 150±15 | 200±25 | 300±30 | 380±30 |
| Mittlere Größe der Primärteilchen | nm | 20 | 16 | 14 | 12 | 7 | |
| Stampfdichte ca. -Wert ²⁾ verdichtete Ware (Zusatz "V") VV-Ware (Zusatz "VV") ¹²⁾ | g/l | 80 | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| | g/l | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| | g/l g/l | | | 50/75 | 50/75 120 | 50/75 120 | |
| Trocknungsverlust ³⁾ (2 Stunden bei 105 °C) bei Verlassen d. Lieferwerkes | % | <1,0 | <1,5 | <0,5 ⁹⁾ | <1,5 | <1,5 | <1,5 |

1) in Anlehnung an DIN 66131

2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)

3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

9) spezielle vor Feuchtigkeit schützende Verpackung

12) VV-Ware wird zur Zeit ausschließlich vom Werk Rheinfelden geliefert

Tabelle 1 (fortgesetzt)

| Physikalisch Chemische Daten von AEROSIL | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------|----|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Prüfmethode | | AEROSIL 90 | AEROSIL 130 | AEROSIL 150 | AEROSIL 200 | AEROSIL 300 | AEROSIL 380 |
| Verhalten gegenüber Wasser | | | | | | | |
| Aussehen | | | | | | | |
| Glühverlust ^{4) 7)} (2 Stunden bei 1000°C) | % | <1 | <1 | <1 | <1 | <2 | <2 |
| pH-Wert ⁵⁾ | | 3,7-4,7 | 3,7-4,7 | 3,7-4,7 | 3,7-4,7 | 3,7-4,7 | 3,7-4,7 |
| SiO ₂ ⁸⁾ | % | >99,8 | >99,8 | >99,8 | >99,8 | >99,8 | >99,8 |
| Al ₂ O ₃ ⁸⁾ | % | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| Fe ₂ O ₃ ⁸⁾ | % | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 |
| TiO ₂ ⁸⁾ | % | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 |
| HCl ^{8) 10)} | % | <0,025 | <0,025 | <0,025 | <0,025 | <0,025 | <0,025 |
| Siebrückstand ⁸⁾ (nach Mocker, 45 µm) | % | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| Gebindegröße (netto) ¹¹⁾ | kg | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz

8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C gegläute Substanz

10) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes

11) V-Ware wird in Säcken zu 20 kg geliefert

EP 1 199 335 A1

Beispiel 1:

[0012] AEROSIL 200 wird mit 4 Teilen Wasser und 18 Teilen 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan (zum Beispiel DYNASILAN MEMO) gemischt und bei 140 °C unter Schutzgas getempert. Die erhaltene Kieselsäure hat folgende Eigenschaften:

| | |
|-------------------------|-----|
| BET [m ² /g] | 138 |
| Stampfdichte [g/l] | 52 |
| pH-Wert | 4,6 |
| C-Gehalt | 5,7 |
| Trocknungsverlust [%] | 0,8 |
| Glühverlust [%] | 9,7 |
| DBP-Zahl [%] | 228 |

Beispiel 2:

[0013] AEROSIL 200 wird mit 3 Teilen Wasser und 16 Teilen 3-Glycidioxypropyl-trimethoxysilan (zum Beispiel DYNASILAN GLYMO) gemischt und bei 140 °C unter Schutzgas getempert. Die erhaltene Kieselsäure hat folgende Eigenschaften:

| | |
|-------------------------|-----|
| BET [m ² /g] | 165 |
| Stampfdichte [g/l] | 53 |
| pH-Wert | 4,9 |
| C-Gehalt | 5,5 |
| Trocknungsverlust [%] | 1,5 |
| Glühverlust [%] | 8,7 |
| DBP-Zahl [%] | 242 |

Versuch 1:

[0014] Für die Untersuchung der Verbesserung der Kratzfestigkeit ist ein konventioneller 2-Komponenten-Polyurethan-Lack verwendet worden. Die Rezeptur für den Lack sowie die Herstellung einschließlich der Applikation sind im Folgenden zusammengefasst:

Rezeptur:

[0015]

| | | Gew. Teile |
|--------------------|---------------------------------------------|--------------|
| Reibgut | Setalux C 1152, XX - 51,50 %ig (Akzo Nobel) | 53,3 |
| | Butylacetat 98 %ig | 6,7 |
| | Xylol | 6,7 |
| | AEROSIL (Kieselsäure gemäss Beispiel 1) | 5,0 |
| Σ | | 71,7 |
| Auflackung: | Setalux C 1152, XX - 51,50 %ig (Akzo Nobel) | 1,1 |
| | Xylol | 12,2 |
| | Ethoxypropylacetat | 1,5 |
| | Butylglykolacetat | 1,5 |
| Härter: | Desmodur N 75 (Bayer) | 17,0 |
| Σ | | 105,0 |

| | |
|--------------------------------------|--------|
| Bindemittelkonzentration: | 40 % |
| AEROSIL berechnet auf Reibgut (FK): | 18,8 % |
| AEROSIL berechnet auf Lack (Gesamt): | 5 % |
| AEROSIL berechnet auf Lack (FK): | 12,5 % |

[0016] Herstellung und Applikation der Lacke

[0017] Das Setalux wird mit den Lösemitteln vermischt. Anschliessend wird zur Vordispersierung das AEROSIL mit dem Dissolver (Scheibe Ø 45 mm) in dieses Gemisch eingearbeitet und 5 min bei 2000 Upm vordispersiert. Die Mischung wird in einer Labor-Perlmühle 30 min bei 2500 Upm und 60 % Pumpleistung unter Verwendung von Glasperlen (Ø ca. 1 mm) dispersiert. Die Dispersierungsgüte wird mit einem Grindometer, 25 µm, nach DIN ISO 1524 überprüft. Er muss kleiner 10 µm sein.

[0018] Die Auflackung des Reibgutes erfolgt gemäss der Rezeptur, wobei die Komponenten mit einem Flügelrührer bei 2000 Upm vermischt werden. Auf die gleiche Weise wird der Härter untergerührt.

[0019] Nach Einstellung der Lacke auf Spritzviskosität nach DIN 53411 werden die Lacke mittels Spritzapplikation auf schwarz lackierte Bleche, zum Beispiel DT 36 (Fa. Q-Panel), appliziert (Schichtdicke etwa 40-50 µm). Nach dem Spritzen werden die Bleche 24 h bei Raumtemperatur und anschliessend 2 h in einem Trockenofen bei 70 °C getrocknet.

Kratzversuche:

[0020] Mit Hilfe einer Scheuer- und

Waschbeständigkeitsprüfmaschine (Fa. Erichsen, Bürste mit Schweineborsten) werden die Bleche mit einer Quarz/Wasser Aufschlämmung (100 g Wasser + 1 g Marlon A 350, 0,25 %ig + 5 g Millicarb BG) geschauert. Der Glanz vor und 10 min nach dem Scheuern wird mit einem Reflektometer (20 ° Einstrahlwinkel) bestimmt.

Tabelle 2

| Zusammenfassung der lacktechnisch relevanten Eigenschaften der flüssigen Lacke sowie der applizierten und getrockneten Filme: | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------|----------|
| | AEROSIL 200 | Kieselsäure/ (Beispiel 1) | Referenz |
| Grindometerwert [µm] | <10 | <10 | - |
| Viskosität (Reibgut) [mPas] | | 1000 | 180 |
| 6 upm | | | |
| 60 upm | 534 | 600 | 143 |
| | 464 | | |
| Viskosität (Lack + Härter) [mPas] | | | |
| 6 Upm | | | |
| 60 Upm | 166 | 180 | 75 |
| | 141 | 147 | 62 |
| Verdünnung (Einstellung auf 20 s DIN 4 mm) [%] | 11,5 | 8,5 | 1,7 |
| Kratzfestigkeit | | | |
| 20 °-Reflektometerwert vor Kratzen | 90,9 | 87,6 | 91,3 |
| 40 Hübe mit Sikron F 500 | 66,4 | 73,0 | 50,7 |
| 20 °-Reflektometerwert Restglanz [%] | 73,0 | 83,3 | 55,5 |
| 100 Hübe mit Millicarb BG | 79,2 | 80,5 | 68,4 |
| 20 °-Reflektometerwert Restglanz [%] | 87,1 | 91,9 | 74,9 |

Patentansprüche

1. Funktionalisierte Kieselsäuren, **gekennzeichnet durch** auf der Oberfläche fixierte funktionelle Gruppen, wobei die Gruppen 3-Methacryloxypropylsilyl und/oder Glycidyl-oxypropylsilyl sind.
2. Verfahren zur Herstellung der funktionalisierten Kieselsäuren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschliessend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert.
3. Verwendung der funktionalisierten Kieselsäuren gemäss Anspruch 1 in Lacken.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 2954

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| D,X | EP 0 808 880 A (DEGUSSA) 26. November 1997 (1997-11-26) * das ganze Dokument * | 1-3 | C09C1/30 C09C3/12 C09D7/12 C09D175/04 C08K9/06 |
| X | EP 0 896 029 A (WACKER CHEMIE GMBH) 10. Februar 1999 (1999-02-10) * Absatz '0026! - Absatz '0027! * * Absatz '0050! - Absatz '0052! * * Absatz '0033!; Anspruch 10 * | 1-3 | |
| X | DE 195 11 627 A (NIPPON ARC CO LTD) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) * Seite 2, Zeile 43 - Zeile 45 * * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 60 * * Seite 4, Zeile 33 - Zeile 38 * * Seite 7, Zeile 35 - Zeile 41 * | 1-3 | |
| X | DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUMURA, KAZUYUKI ET AL: "Surface treatment of silica" retrieved from STN Database accession no. 123:289764 XP002165082 * Zusammenfassung * & JP 07 126549 A (SHINETSU CHEM IND CO, JAPAN) 16. Mai 1995 (1995-05-16) | 1 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C09C C09D C08K |
| X | EP 0 466 958 A (DEGUSSA) 22. Januar 1992 (1992-01-22) * Zusammenfassung; Anspruch 5 * * Seite 7, Zeile 40 - Seite 9, Zeile 7 * -/-- | 2 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 19. April 2001 | |
| | | Prüfer Siebel, E | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 03 B2 (P04003)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 2954

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7) |
| X | WO 90 02779 A (NAINTSCH MINERALWERKE) 22. März 1990 (1990-03-22) * Seite 3, Zeile 8 - Zeile 25; Ansprüche 1,5 * * Seite 4, Zeile 13 - Zeile 25 * ---- | 1-3 | |
| X | L.N. LEWIS, D. KATSAMBERIS: "UV-curable abrasion-resistant and weatherable coatings with improved adhesion" J. APPL. POLYM. SCI., Bd. 42, Nr. 6, 1991, Seiten 1551-1556, XP002165547 * das ganze Dokument * ----- | 1-3 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7) |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 19. April 2001 | Prüfer Siebel, E |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03/92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 2954

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-04-2001

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0808880 A | 26-11-1997 | DE 19616781 A | 06-11-1997 |
| | | CA 2203726 A | 26-10-1997 |
| | | CN 1167729 A | 17-12-1997 |
| | | JP 10087317 A | 07-04-1998 |
| | | KR 260325 B | 01-07-2000 |
| | | US 5959005 A | 28-09-1999 |
| EP 0896029 A | 10-02-1999 | DE 19733157 A | 04-02-1999 |
| | | DE 59800164 D | 06-07-2000 |
| | | US 6197863 B | 06-03-2001 |
| DE 19511627 A | 12-10-1995 | CN 1113509 A, B | 20-12-1995 |
| | | FR 2718457 A | 13-10-1995 |
| | | JP 7325201 A | 12-12-1995 |
| | | US 5654090 A | 05-08-1997 |
| | | US 5858077 A | 12-01-1999 |
| JP 7126549 A | 16-05-1995 | JP 2820873 B | 05-11-1998 |
| EP 0466958 A | 22-01-1992 | AT 76886 T | 15-06-1992 |
| | | DE 4109447 A | 23-01-1992 |
| | | DE 59000148 D | 09-07-1992 |
| | | DK 466958 T | 20-07-1992 |
| | | ES 2033153 T | 01-03-1993 |
| | | GR 3004801 T | 28-04-1993 |
| WO 9002779 A | 22-03-1990 | US 5429873 A | 04-07-1995 |
| | | AT 387970 B | 10-04-1989 |
| | | EP 0387251 A | 19-09-1990 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82